



Patent
Attorney's Docket No. 030681-346

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
Young-sin Park et al.)	Group Art Unit: 1745
Application No.: 10/041,621)	Examiner: JOHNATHAN CREPEAU
Filed: January 10, 2002)	Confirmation No.: 5259
For: ANODE THIN FILM FOR LITHIUM)	
SECONDARY BATTERY AND)	
PREPARATION METHOD THEREOF)	

DECLARATION BY INVENTOR UNDER 37 C.F.R. § 1.131

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

I, Young-sin Park, hereby state as follows:

1. I am a citizen of Republic of Korea
2. I am an inventor of the invention disclosed and claimed in the United States Patent Application No. 10/041,621, filed under 35 U.S.C. § 111 on January 10, 2002, entitled "ANODE THIN FILM FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREOF."
3. I have reviewed U.S. Patent No. 6,602,354 B2 by Kanematsu et al., which is cited in the USPTO office communication dated November 16, 2004, in the above-named U.S. Patent Application No. 10/041,621.
4. I am making this declaration for the purpose of establishing conception and diligence and swearing behind the reference U.S. Patent No. 6,602,354 B2 by Kanematsu et al.
5. Attached is a copy of the invention disclosure submitted to Samsung, the assignee of the present application. Both the original text in Korean and an English language translation of the text and certification of translation are included.

BEST AVAILABLE COPY

Declaration by Inventor Under 37 C.F.R. § 1.131

Application No. 10/041,621

Attorney's Docket No. 030681-346

Page 2

6. The reference number assigned to the invention disclosure at the time of submission is RC-200104-003-1. The format for the reference number is RC-XXXXYY-ZZZ-# where XXXX is the year, YY is the month, ZZZ is a receipt number and # is a serial number. The reference number indicates that the disclosure was submitted in April of 2001. I confirm that this indication is correct.

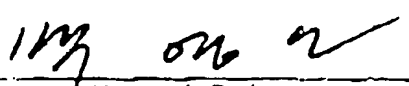
7. Figures 1-6 and 8 of the invention disclosure appear in the final application as figures 4-9 and 10, respectively. At least these portions of the invention disclosure and the text associated with these portions are related to the claimed anode thin film and method of preparing the anode thin film.

8. Subsequent to submission of the invention disclosure, draft applications were prepared by outside counsel in Korea and exchanged with the inventors for review.

9. On August 28, 2001, patent application 2001-52111 was filed in Korea. This application is relied upon in the present application for the benefit of priority. An English language translation of the priority document and a certification of translation are attached.

10. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date: 14 February 2005



Young-sin Park



국내출원 상세내역

Family NO. **RC-200104-003-1**

국내원문보기

발명명칭	리튬 2차전지용 음극 및 그 제조 방법	진행상태	90)종료
------	-----------------------	------	-------

발명자 (국내)

성명	영문	한문	주민번호	전화번호	H.P
대표	사내외 구분	부서명 (현재)			지분(%)
주소					재직구분
오주열	OHJOOYEAL	吳柱列	530810-1788016	8203312809397	-
-	사내	MD_LAB			20
서울특별시 강남구 일원동 718번지 샘터마을(아)110-906					퇴직
박영신	YoungsinPark	朴永信	700303-1559937	82312806567	-
Y	사내	6시그마연구혁신팀			30
경기 수원시 영통구 영통동 청명마을3단지아파트 327동 103호					재직
백홍구	-	-	521020-1058318	-	-
N	사외	연세대학교			25
-					N/A
이성만	-	-	570527-1067332	-	-
N	사외	강원대학교			25
-					N/A

직무발명

작성(상신일)	2001/04/09	부서장 결재일	2001/04/09
특허부서 접수일자	2001/04/16	접수번호	RC-200104-003-1
사건구분	2)산학협동	관감소속	RCA

선행기술조사

의뢰일자	-	회신일자	-
조사업체	-	조사자	-

발명평가

발명부서장	일자	2001/04/09	등급	-
출원담당자	일자	2001/04/12	등급	A급
평가위원회	일자	2001/04/12	등급	A급

국내결정사항

▶ 담당자 결정사항

결정일자	2001/04/12	결정내용	Y01)일반출원
권리구분	특허	심사청구(특허)	청구
기술평가(실용)	-	현출원담당자	임진아
출원인	삼성SDI	-	-

▶ 위원회 결정사항

결정일자	2001/04/12	결정내용	Y01)일반출원
권리구분	특허	심사청구(특허)	청구
기술평가(실용)	-	-	-

▶ 관련번호

접수번호	출원번호	진행상태
------	------	------

해외결정사항

무선권아감일	-	-	-
결정일	2001/04/12	결정내용	해출원)일반

▼ 번역문

	국문	영문	일문
번역문접수일	-	-	-
검토통보일	-	-	-
명세면수	0		
도면면수		0	0
도면수	0		
작성자	권길자		

✓ 해외출원(결정)국가

해외접수번호	국가	출원방법	출원종류	해외출원일	해외대리인
RC-200104-003-1-EPD	유럽특허청	일반출원	2)E P O	2002/01/08	WILHELM & DAUSTER
RC-200104-003-1-JPD	일본	일반출원	1)개별국가	2002/01/11	Hatta & Associates
RC-200104-003-1-US0	미국	일반출원	1)개별국가	2002/01/10	BURNS.DOANE.SWEKCE

☐ 위임정보

위임 1차	국내출원	위임일자	2001/04/26
위임의견	-		
위임 2차	해외출원	위임일자	2001/04/26
위임의견	해외출원국내위임데이터 전산일괄입력 (2001/10/14)		

☐ 공개기보

의뢰일자	-	의뢰업체	-
게시일자	-	공개번호	-

☐ 초안정보 ■ 국내초안사무소담당자 : 권길자

초안 1차통보일	2001/06/01	초안 1차회신일	2001/08/23
----------	------------	----------	------------

☐ 출원정보

출원일자	2001/08/28	출원번호	P2001-0052111	출원종류	일반출원
독립항수 (최초/현재)	6/6	종속항수 (최초/현재)	3/3	항수합 (최초/현재)	9/9
명세면수	21	도면면수	5	도면수	10

☐ 심사청구

청구결정일자	2001/08/28	청구일자	2001/08/28	포기결정일자	-
--------	------------	------	------------	--------	---

☐ 공개공보

공개일자	-	공개번호	-
------	---	------	---

☐ 거절

거절차수	1 차		
접수일 (사무소->당사)	2003/05/29	제출일 (사무소->특허청)	2003/07/21
거절담당자	-	거절사유	인용참증

☐ 거절결정

거절결정일	-	검토통보일	-	검토결과	-
-------	---	-------	---	------	---

☐ 공고공보(구)

공고결정	-		
------	---	--	--

공고일자	-	공고번호	-
------	---	------	---

■ 등록

사정일자	2003/12/01	등록일자	2004/01/10
권리만료일	2021/08/28	등록번호	P0416094

■ 등록 공 보

일자	2004/04/20	IPC 코드	-	-	-
----	------------	--------	---	---	---

■ 종 료

종료일자	2004/04/20	종료사유	11)등록/출원권리양도
------	------------	------	--------------

■ 종료관련사건

접수번호	-	출원번호	-	진행상태	-
------	---	------	---	------	---

【요약서】

【요약】

본 발명은 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차전지용 음극 박막을 제공한다. 이 때 상기 음극 활물질층은 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간화합물로 이루어진 것을 특징으로 하며, 그 중에서도 특히 Ni_3Sn_4 인 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 음극 활물질층은 주석(Sn)과 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 중의 어느 하나를 포함하는 단일층인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 주석의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 크게 향상할 수 있다. 따라서, 이 박막 음극을 채용하면, 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성이 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 2차 전지용 음극 및 그 제조 방법{Anode for Lithium secondary battery and preparation method thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 주석-니켈 분말의 기계적 밀링 및 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 주석-니켈 분말의 기계적 밀링 및 열처리 온도에 따른 사이클 특성을 비교한 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 분말에 전기화학적으로 리튬이 삽입 및 탈리되는 과정에서의 구조 변화를 살펴본 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 주석-니켈 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 주석-니켈 박막을 채용한 음극의 사이클 특성을 나타낸 도면이고,

도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 주석(Sn)과 니켈(Ni)을 각각 증착원으로 사용하여 전자빔을 동시에 집속하여 증착하여 제조한 음극 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 7은 본 발명의 실시예 2의 상기 방법에 따라 제조된 주석-니켈 박막을 채용한 음극의 사이클 특성을 나타낸 도면이고,

도 8은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 지르코늄 함유 주석 단일막에서 지르코늄의 조성에 따른 사이클 특성을 비교한 도면이고,

도 9는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 $\text{Sn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 조성을 갖는 단일층의 두께에 따른 사이클 특성을 비교한 도면이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 리튬 2차전지용 음극 물질 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 집전체상에 형성되는 음극 활물질층 형성 재료로서 주석(Sn)과 니켈(Ni)을 사용함으로써 충방전 사이클 특성이 개선된 리튬 2차 전지의 음극 박막에 관한 것이다.

유기전해액 내에서 리튬 금속은 열역학적으로 불안정하고 소위 SEI(Solid Electrolyte Interface)라고 일컬어지는 얇은 표면 피막으로 덮혀져 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 리튬 금속의 불안정성은 리튬 금속을 전극으로 사용하게 될 경우 사이클 효율을 저하시키며 사이클이 거듭됨에 따라 안정성에 큰 문제를 일으키는 분말상 또는 수지상 성장을 하게 된다. 리튬 이온 전지 시스템은 금속 리튬 대신 흑연계 음극을 채택함으로써 안정성과 높은 용량 유지 특성을 확보할 수 있었다. 흑연 음극은 리튬 이온의 층간 삽입 반응을 통하여 리튬을 가역적으로 저장/제거가 가능하였는데, 저장된 리튬 이온은 금속 상태가 아니므로 수지상 성장 등의 안정성에 악영향을 미치는 요소들을 배제할 수 있었다. 그러나 흑연 음극의 에너지 밀도(372 mAh/g)는 금속 리튬(3860 mAh/g)의 10%에 불과하여 이차 전지의 에너지 밀도 고도화에는 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 흑연보다 큰 용량을 갖는 음극 재료들이 연구 되었는데, 무질서한 탄소재료, 질화물, 산화물 등이 대표적이다.

주석 산화물로 대표되는 산화물계 음극은 1996년 일본 후지사에 의해 처음 발표된 물질로 충방전 용량이 흑연계 물질에 비해 두배 정도 크며 전위 특성 또한 기존의 대체 물질로 연구되던 재료들에 비해 비교적 좋아 많은 연구가 진행되었다. 산화물계 음극은 SnO, SnO₂, PbO, SiO 등 일반적으로 리튬과 합금이 가능한 금속과 산소의 화합물로 구성된다. 산화물계 음극 물질은 일종의 음극 활물질 전구체(anode material precursor) 역할을 하여 리튬 이온의 격자내 확산에 의해 산소 이온과 금속 이온의 분리가 일어나며 삽입된 리튬과 산소 이온의 반응을 통해 금속의 격자내 석출이 일어난다. 실제로 충방전이 가능한 활물질은 석출된 금속으로 주석 산화물의 경우 석출된 주석 금속과 리튬의 합금화 반응을 통하여 리튬의 저장/제거가 가능한 것으로 알려져 있다.

주석 산화물 등의 산화물계 음극물질은 리튬 합금 물질에 비해 사이클 특성이 비교적 우수한 결과를 보였는데 그 원인은 크게 두가지로 생각되고 있다. 첫번째는 리튬 이온의 격자내 확산에 따라 석출되는 주석 등의 리튬과의 합금 형성이 가능한 금속의 크기가 매우 작아서 부피 변화에 따른 활물질의 기계적 손실이 최소화 될 수 있다는 것이다. 두번째는 초기 리튬 저장시 금속의 석출과 동시에 생성되는 리튬과 산소 이온과의 반응물인 리튬 산화물(Li_2O)가 부피 변화의 완충제 작용을 하며 석출된 금속과 리튬 산화물(Li_2O)가 매우 고르게 분산되어 있어 부피 변화에 따른 활물질의 손상을 억제할 수 있다는 점이다. 그러나 산화물계 음극은 첫번째 충방전에서 필수적으로 발생하는 리튬 이온과 산소와의 화합물 형성 반응에 의해 매우 큰 초기 비가역 용량을 보이며 이로 인해 필요 이상의 양극 활물질이 필요한 등의 문제로 인해 상용화에는 실패하였다.

산화물계 음극의 높은 용량과 비교적 우수한 사이클 특성을 유지하면서도 초기 비가역 용량을 줄이고자 하는 시도는 금속간 화합물의 이용과 나노 사이즈의 금속 분말의 사용을 들 수 있다. Sn_2Fe , Cu_6Sn_5 등 리튬 이온 전지 음극용 금속간화합물은 리튬과 합금을 형성하지 않는 금속과 리튬과의 반응성이 있는 금속간화합물로 구성되며 산화물과 달리 초기 리튬 이온의 격자내 확산에 의해 Li_2O 형성 반응과 같은 비가역을 발생시키는 반응이 존재하지 않기 때문에 초기 비가역 용량을 감소시킬 수 있었다. 그러나, 이러한 주석계 금속간 화합물은 반복적인 리튬 이온의 삽입과 탈리에 따라 주석의 응집이 일어나 주석 금속과 마찬가지로 부피 변화에 의한 활물질의 기계적 손상이 심화되어 사이클 특성이 악화된다.

이러한 문제를 해결하기 위해 Mao 등은 기계적 합금화 법을 통해 리튬의 삽입/탈리가 가능한 활성 물질(active phase)과 리튬과의 반응이 일어나지 않는 비활성 물질(inactive phase)의 복합 재료화를 시도하였다. 일반적으로 기계적 합금화 법으로 형성된 복합 재료는 초미립 상태로 균일한 분포의 미세 구조를 갖는다. Mao 등이 보고한 Sn_2Fe (활성상)와 SnFe_3C (비활성상)도 위와 같은 구조를 하고 있으며, 비활성상의 첨가로 인해 에너지밀도는 감소하지만 사이클 특성의 향상이 이루어졌다. 그러나, 이 시스템은 비활성상의 존재로 인해 부피당 에너지밀도는 크나 중량당 에너지밀도가 200 mAh/g 미만으로 매우 작다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 충방전 사이클 특성이 개선된 리튬 2차전지용 음극 박막 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이, 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간화합물로 이루어진 것을 특징으로 하며, 그 중에서도 특히 Ni_3Sn_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 음극 박막을 제공한다.

본 발명의 기술적 과제는 또한, 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이, 주석(Sn)과 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 중의 어느 하나를 포함하는 단일층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 음극 박막을 제공한다.

리튬 주석 합금은 리튬 전극에 대해 0-0.7V 정도의 비교적 낮은 작동 전압을 가지며, 리튬 주석 합금(Li_{11}Sn : 790 mAh/g)의 경우 리튬 흑연(LiC_6): 342 mAh/g) 음극보다 높은 에너지밀도를 가진다. 그런데, 리튬이온의 삽입/탈리가 가능한 리튬 주석 합금에 있어서, 리튬이 삽입/탈리됨에 따라 주석이 응집되고, 응집된 주석의 부피 변화량이 차이가 심해서 주석의 표면과 내부에 크랙(crack)이 발생하고, 결국에는 집전체(current collector)와의 전기적 접촉을 잃어서 사이클 특성의 열화를 일으킨다는 문제점이 있다. 본 발명에서는 이와 같은 주석이 갖고 있는 단점 즉, 실리콘의 부피 팽창에 따른 응력을 완화시키기 위해 니켈(Ni)과 주석(Sn)의 금속간화합물을 사용함으로써 구조적 안정성을 향상시켜 사이클 특성을 향상시키는데 그 특징이 있다.

여기서 니켈과 주석의 금속간화합물(Ni_3Sn_4)은 종래의 리튬-주석 합금과 달리 리튬과의 반응 활물질인 주석과 리튬과의 반응성이 없는 니켈 금속 간의 화합물로 산화물의 산소 이온과 같이 격자내로 확산되어 들어온 리튬 이온과의 화합물 형성

반응이 일어나지 않음으로써 초기 비가역 용량이 거의 없게 된다. 이때 니켈과 주석의 금속간화합물(Ni_3Sn_4)은 주석과 니켈 분말을 기계적 합금화법으로 형성하며, 상기 니켈과 주석의 금속간화합물(Ni_3Sn_4) 박막을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 주석(Sn)과 니켈(Ni)을 각각 증착원으로 사용하여 전자빔을 동시에 집속하여 증착하는 전자선 증발법(e-beam evaporation)과 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition, IBAD)에 따라 증착하는 방법을 이용한다. 이때 주석(Sn)과 니켈(Ni) 증착원에 동시에 아르곤(Ar) 이온을 가속시켜 기판에 조사함으로써 증착 원자들의 이동도를 증가시키거나 박막의 표면상태를 변화시킬 수 있으며, 박막의 조성은 전자빔의 전자 유량(flux)을 조절하여 변화시킬 수 있으며, 증착된 박막의 결정성 및 미세구조는 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)과 가속 전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

또한, 본 발명에서는 주석이 갖고 있는 단점 즉, 주석의 부피 팽창에 따른 응력을 완화해주면서 리튬의 삽입 과정에서 주석과 금속의 결합이 유지되게 함으로써 리튬-주석 반응량을 제한하고 구조적 안정성을 향상시킴으로써 사이클 특성을 향상시키는데 그 특징이 있다. 여기서 첨가되는 금속은 연성(ductility)과 인성(toughness) 특성이 우수하고, 주석과 강한 화학적 친화력을 가져야 한다. 즉, 주석과 첨가 금속간의 형성 엔탈피가 음의 값을 ($\Delta H(\text{Sn-M}) < 0$) 가져야 하며, 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 주석-메탈 결합을 유지할 수 있는 특성을 갖는 물질들로 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 등이 가능하다. 여기서, 지르코늄(Zr)은 특히 주석과 강한 화학적 친화력을 가져 리튬의 삽입 과정에서 주석-리튬의 반응량을 억제하고 반복적인 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 구조적 안정성을 나타낸다.

본 발명의 박막 음극에서는 음극 활물질층으로 상기 금속(Zr, V, Mn, Ti, Ni, Cu)으로 이루어지는 기지 및 상기 기지에 분산되는 주석(Sn)을 박막 증착 공정을 통해 형성시킴으로써 구성된다. 이 때 주석 박막과 상기 금속 함유 단일층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 주석(Sn)과 금속(Zr, V, Mn, Ti, Ni, Cu)을 동시 스퍼터링(Co-Sputtering)법에 따라 증착하는 방법을 이용한다. 주석을 스퍼터링에 의해 증착할 때, 상기 금속(Zr, V, Mn, Ti, Ni, Cu)을 주석과

동시 스퍼터링하여 증착하게 되면 주석이 상기 금속의 기지 내부에 수십 나노미터 이하의 크기로 분산되어 박막을 이루게 된다. 이와 같이 동시 스퍼터링법으로 단일층을 형성할 때는 주석 내에 분포되어 있는 상기 금속 물질의 분포 양상, 입자 크기, 혼합비 등에 따라 최종적으로 얻어지는 음극 활물질층의 특성이 약간씩 달라지나, 주석 사이에 상기 금속을 미세한 입자 상태로 그리고 골고루(uniform) 분포되게끔 제어함으로써 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

상기 주석과 금속 함유 단일층에서 주석과 상기 금속의 혼합 몰 비는 7.5:2.5 내지 5:5인 것이 바람직하다. 만약 주석에 대한 상기 금속의 함량이 상기 범위보다 많은 경우에는 리튬과의 반응 활물질인 주석의 미세 입자 주위를 많은 상기 금속 원자가 둘러싸게 되어 주석이 주위의 금속에 의해 차폐되는 효과를 나타내어 주석 원자가 리튬과 반응을 일으킬 수 없게 되어 전극의 용량이 실제 설계한 것보다 매우 낮아지게 된다. 또한, 상기 금속의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 리튬-주석의 반응량이 많아져 주석 입자의 부피 변화를 억제시키는 효과가 미미한 문제점이 있다. 그리고 상기 단일층의 두께는 디바이스의 요구와 캐소드의 용량에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으나, 상기의 조성 범위에서 1500Å 이하인 것이 바람직하다. 이 두께 범위를 벗어나는 경우에는 전체 리튬-주석 반응량이 증가하게 되어 참가된 금속 원소가 부피 팽창과 수축에 따른 응력을 충분히 완화하지 못하는 문제점이 있다.

또한, 본 발명의 음극 박막에서는 음극 활물질층으로서, 상기 금속(Zr, V, Mn, Ti, Ni, Cu) 중의 어느 하나와 주석(Sn) 및 은(Ag)을 포함하는 단일막을 형성하는 것도 가능하다. 상기 금속 함유 주석 단일층을 음극 박막으로 사용할 때에는 상술한 바와 같이 주석의 미세 입자가 상기 리튬과 반응하지 않는 물질에 둘러싸여 리튬과 반응을 할 수 없는 문제점이 발생하게 된다. 여기에 리튬 이온에 대해 전도성을 갖는 은(Ag)을 함께 사용한다면, 주석의 미세 입자가 상기 금속 입자와 은 입자에 의해 둘러싸이더라도 은(Ag)은 리튬 이온에 대한 이온 전도성을 갖고 있으므로 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있어 음극 물질의 용량을 증가시킬 수 있다. 이 때 상기 금속 중의 어느 하나와 주석 및 은 함유 단일층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 주석(Sn)과 상기 금속(Zr, V, Mn, Ti,

Ni, Cu) 및 은(Ag)을 동시 스퍼터링(Co-Sputtering)법에 따라 증착하는 방법을 이용한다. 이와 같이 동시 스퍼터링법으로 단일층을 형성할 때는 주석 내에 분포되어 있는 은 및 상기 금속의 분포 양상, 입자 크기, 혼합비 등에 따라 최종적으로 얻어지는 음극 활물질층의 특성이 약간씩 달라지나, 주석 사이에 은 및 상기 금속을 미세한 입자 상태로 그리고 골고루(uniform) 분포되게끔 제어함으로써 사이클 특성이 우수한 음극 박막을 제작할 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

주석(Sn)과 니켈(Ni) 분말을 몰 비율 4:3으로 혼합한 후 기계적 합금화법으로 제조하였다. 기계적 합금화법을 이용한 상기 분말의 제조는 몰 비를 맞춰 칭량한 후 마노 유발에서 잘 섞은 후 진동형 밀을 사용하여 750 rpm의 회전 속도로 10 시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링한 후 350℃ 및 500℃에서 한시간 동안 열처리한 후의 X선 회절 분석 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1a에서 보듯이 밀링 시간이 10시간일 때 기계적 합금화법으로 합성된 물질은 출발 물질인 주석과 니켈은 존재하지 않고 Ni_3Sn_4 만이 존재함을 알 수 있으며, 도 1의 b, c에서 보듯이 열처리 온도가 350℃, 500℃로 증가하면서 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 상기의 분말들의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 리튬 메탈을 상대 전극 및 기준 전극으로 하고, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합용매중에 녹아있는 1M LiPF_6 을 사용하여 리튬 2차 전지를 제조하였으며, 도 2에 상기 분말들의 사이클 특성을 나타내었다. 여기서 사이클 특성은 0.2 mA/cm²의 전류 밀도로 리튬에 대해 0~1.2V 구간에서 정전류 방식으로 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다. 도 2에서 보면, Ni_3Sn_4 의 결정성이 우수할수록 충방전 용량은 감소하지만 사이클 특성이 매우 향상됨을 볼 수 있다. 상기 분말들의 충방전 용량은 밀링 후 열처리에 따른 분말 내부의 결정입계(grain boundary)의 부피 분율과 비례하였으며, 반복적인 리튬의 삽입과 탈리 과정에서도 결정성이 우수한 Ni_3Sn_4 의 경우 용량 감소가 나타나지 않는 것으로 볼 때, Ni_3Sn_4 의 결정입계로 리튬이 삽입/탈리되

는 것으로 보인다. 이때 리튬과 비활성인 Ni_3Sn_4 의 결정립(grain)들이 리튬 삽입의 호스트로 작용하여 부피 팽창을 억제하여 사이클 특성이 우수하게 된다.

도 3에 10시간 동안 밀링한 후 500°C 에서 1시간 동안 열처리한 Ni_3Sn_4 분말에 전기화학적으로 리튬이 삽입 및 탈리되는 과정에서의 구조 변화를 살펴본 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 초기 상태(도 3a)에서 리튬을 0.05V(도 3c)까지 삽입한 후 및 이를 다시 1.2V(도 3d)까지 리튬을 제거한 후에도 Ni_3Sn_4 의 결정성을 유지하고 있으며, 위의 과정을 100회 반복(도 3e)한 후에도 어떠한 회절 패턴(diffraction pattern)의 변화도 관찰되지 않았다. 현재까지 보고된 주석계 금속간 화합물에 있어서는 리튬이 삽입되면서 상 변화를 일으켜 리튬 이온의 확산에 의해 주석(Sn)과 상대 금속이 석출되고 리튬 이온은 주석과 반응하여 리튬-주석(Li-Sn) 합금 상을 형성한다. 이러한 반응에 의해 형성된 주석과 상대 금속이 매우 작은 크기로, 고르게 분포되어 주석 금속에 비해서는 향상된 사이클 특성을 보이거나, 이러한 주석계 금속간 화합물은 반복적인 리튬 이온의 삽입과 탈리에 따라 주석의 응집이 일어나 주석 금속과 마찬가지로 부피 변화에 의한 활물질의 기계적 손상이 심화되어 사이클 특성이 악화된다. 반면에 본 발명의 Ni_3Sn_4 구조에서는 도 3에서 보듯이 리튬의 삽입 과정에서도 주석(Sn)에 해당하는 peak이 관찰되지 않아 기존에 보고된 주석계 금속간화합물에서 발생하는 상 변화가 일어나지 않고 Ni_3Sn_4 결정 구조가 유지되어 사이클 특성이 매우 향상되게 된다.

상기 Ni_3Sn_4 금속간화합물은 도 2에서 보듯이 중량당 용량이 100 mAh/g 정도로 나타나 벌크형 전지의 음극활물질로 적용하기에는 부적합하지만, 밀도(8.42 g/cm^3)가 크기 때문에 부피당 용량이 중요시되는 박막 전지에 있어서는 그 우수한 사이클 특성을 고려하였을 때 적합한 음극 활물질로 판단된다. 또한, 도 3에서 보듯이 리튬의 삽입과 탈리에 따른 격자 상수의 변화가 거의 없어 리튬의 삽입 과정에서의 부피 변화가 크지 않을 것으로 보여 전극/전해질 및 전극/집전체 박막과의 기계적 안정성이 강하게 요구되는 박막 전지의 음극 물질로 매우 적합할 것으로 보인다.

상기 실시예 1의 Ni_3Sn_4 분말을 증착원으로 사용하여 전자선 증발법(e-beam evaporation)과 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition, IBAD)으로 Ni_3Sn_4 박막을 증착하였다. 전자선 증발법 및 이온선 보조 증착법으로 증착한 박막의 X선 회절 분석 결과를 도 4에 나타내었다. 전자선 증발법 증착 시간이 길어지거나 이온선(ion beam)dl 기판에 조사된 경우에 약 30° 부근에서 회절선이 관찰되었다. 이 회절선은 준안정상인 NiSn 으로부터 회절된 회절선으로 보인다. 제조된 박막 음극의 충방전 사이클 특성을 도 5에 나타내었다. 결정성이 우수한 박막 음극이 향상된 사이클 특성을 나타내었지만, 도 2에서 나타낸 바와 같은 결정성이 우수한 Ni_3Sn_4 분말과 같은 우수한 사이클 특성에는 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터 화학양론이 정확히 맞는 Ni_3Sn_4 분말을 증착원으로 사용할 경우에는 증착된 박막의 조성을 제어하기가 어려운 것으로 보인다. 반면에, 도 4c에서 보듯이 이온선 보조 증착(IBAD) 방법을 이용하여 증착하면 가속된 이온빔이 기판에 증착되는 원자들과 충돌하면서 원자들의 이동도 및 반응성을 증가시키는 효과로 이온빔 조건을 적절하게 조절함으로써 상온에서도 결정질의 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 주석(Sn)과 니켈(Ni)을 각각 증착원으로 사용하여 전자빔을 동시에 집속하여 증착함으로써 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 조성 제어를 보다 용이하게 하고자 하였다. 이때 주석(Sn)과 니켈(Ni) 증착원에 동시에 아르곤(Ar) 이온을 가속시켜 기판에 조사함으로써 증착 원자들의 이동도를 증가시키거나 박막의 표면상태를 변화시킬 수 있으며, 박막의 조성은 전자빔의 전자 유량(flux)을 조절하여 변화시킬 수 있으며, 증착된 박막의 결정성 및 미세구조는 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)과 가속 전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 이와 같은 방법으로 주석에 이온선 전류 110mA를, 니켈에 75mA를 인가하여 증착한 박막의 X선 회절 분석 결과를 도 6에 나타내었으며, 이때 상기 박막의 두께는 약 950Å 이었다. 도 6b에서 보듯이 상기 박막은 Ni_3Sn_2 박막으로 판단된다. 비교를 위하여, 기판으로 사용한 Si/SiO_2 기판에 대한 회절 분석 결과를 도 6a에 나타내었다. 제조된 박막 음극의 충방전 사이클 시험 결과를 도 7에 나타내었다. 여기서 사이클 특성은 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0-1.2V 구간에서 정전류 방식으로 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다. 도 7에서 보듯이 매우 작은 용량을

나타내고 있는데 이는 Ni_3Sn_2 결정질의 음극이 전기화학적으로 활성이 매우 작기 때문이다. 그러나, 상술한 바와 같이 전자빔의 유량(flux) 및 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)과 가속 전압을 변화시킴으로써 박막의 조성, 결정성 및 미세구조를 변화시킨다면 상온에서 Ni_3Sn_4 박막을 증착할 수 있음을 보여 주고 있다.

실시예 3

상술한 바와 같이 주석(Sn)이 갖고 있는 단점 즉, 주석의 부피 팽창에 따른 응력을 완화해주면서 리튬의 삽입 과정에서 주석-지르코늄(Sn-Zr) 결합이 유지되게 함으로써 리튬-주석 반응량을 제한하고 구조적 안정성을 향상시킴으로써 사이클 특성을 향상시키기 위하여 주석-지르코늄(Sn-Zr) 단일층 박막을 제조하였다. 구리(Cu) 기판 위에 2인치 직경의 주석(Sn) 및 지르코늄(Zr) 타겟을 각각 사용하여 도 1a에 나타낸 구조로 단일층에서의 지르코늄의 조성을 달리한 음극 박막을 제조하였다. 증착시, 먼저 초기 진공도를 2×10^{-6} torr 이하로 조절한 후 아르곤(Ar) 가스 5 mTorr 및 유량 10sccm 조건하에서 상기 주석(Sn)과 지르코늄(Zr)을 동시 스퍼터링하였다. 이때 단일층 내에서의 주석과 지르코늄의 함량을 조절하기 위하여 주석 타겟에 인가되는 고주파(rf) 전력은 150W로 고정하고, 지르코늄 타겟에 인가되는 rf 전력을 0~100W 범위에서 조절하여 다양한 조성의 박막을 제조하였다. 상기한 바와 같이 제조된 음극 박막의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 리튬 메탈을 상대 전극 및 기준 전극으로 하고, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합용매 중에 녹아 있는 1M LiPF_6 을 사용하여 리튬 2차 전지를 제조하였다. 도 8에 주석 내의 지르코늄 조성을 달리한 박막의 사이클 특성을 나타내었다. 여기서 사이클 특성은 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0~1.2V 구간에서 정전류 방식으로 100회 이상 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다. 도 8에서 보면, 지르코늄의 첨가량이 증가함에 따라 전지의 용량은 감소하였다. 이는 상술한 바와 같이 리튬과의 반응 활물질인 주석의 미세 입자 주위를 지르코늄 입자가 둘러싸게 되어 리튬-주석 반응량을 감소시키기 때문이다. 이때에도 지르코늄의 첨가량이 0.25(몰 비율) 이하일 때에는 상기 도 2에서처럼 리튬-주석 반응의 부피 팽창과 수축에 따른 응력을 충분히 완화하지 못하고 있음을 볼 수 있으며, 상기 지르

코늄의 첨가량이 0.25 이상이 되면서 주석 단일막보다 사이클 특성이 매우 향상됨을 알 수 있었다. 특히 지르코늄의 첨가량이 0.5인 경우의 음극 박막은 100 사이클 이후에도 초기 용량의 95% 이상이 유지되었으며, 이는 첨가한 지르코늄 입자가 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 비정질 구조를 유지하면서도 주석과의 강한 결합을 유지하기 때문이다. 이와 같이 음극 활물질로서 동시 스퍼터링법으로 실리콘 입자 주위에 지르코늄을 미세하게 분포하게끔 함으로써 순수한 주석 박막으로 된 음극 활물질을 이용한 경우와 비교하여 주석의 부피 팽창과 수축에 따른 활물질의 퇴화가 크게 감소되어 사이클 특성이 크게 향상된다. 또한, 상기 $\text{Sn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 조성을 갖는 단일층의 두께에 따른 사이클 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 9에 나타난 바와 같다. 이때 주석과 지르코늄을 각각 150W, 100W의 rf 전력으로 동시 증착하여 상기 조성에서 300-1500Å 두께의 음극 박막을 제작하였다. 도 9에서 보면 상기 조성의 주석-지르코늄 단일 박막은 두께가 1100Å까지 증가하여도 우수한 충방전 사이클 특성을 나타내었다. 그러나, 상기 단일층의 두께가 1500Å 이상이면 사이클 회수가 증가하면서 용량의 감소가 급격하게 진행되었다. 이는 상술한 바와 같이 단일층의 두께가 증가하면서 전체 리튬-주석 반응량이 증가하게 되어 첨가된 지르코늄 원소가 주석의 부피 팽창과 수축에 따른 응력을 충분히 완화하지 못하기 때문이다.

【발명의 효과】

본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 주석의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 박막 음극을 채용하면, 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,

주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간화합물로 이루어진 것을 특징으로 하며, 그 중에서도 특히 Ni_3Sn_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 음극 박막.

【청구항 2】

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,

주석(Sn)과 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 중의 어느 하나를 포함하는 단일층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 음극 박막.

【청구항 3】

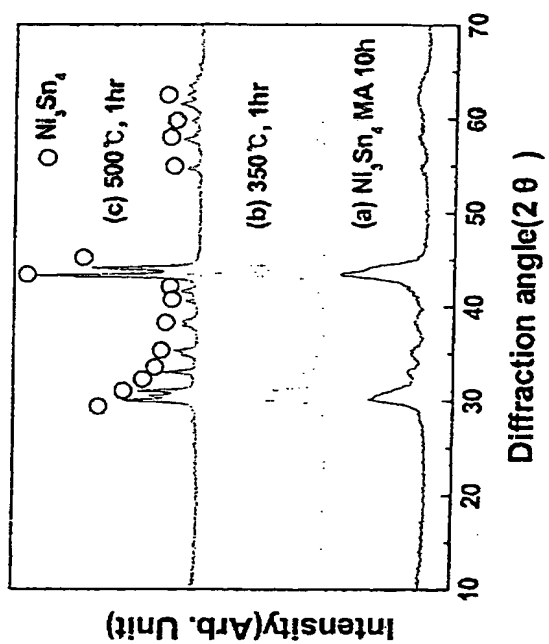
제2항에 있어서, 주석과 상기 금속의 조성 범위는 7.5:2.5 내지 5:5인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

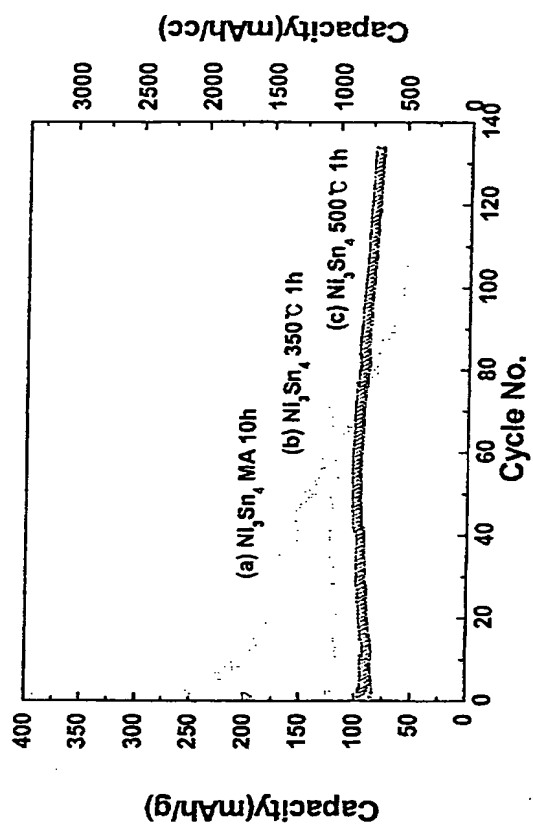
【청구항 4】

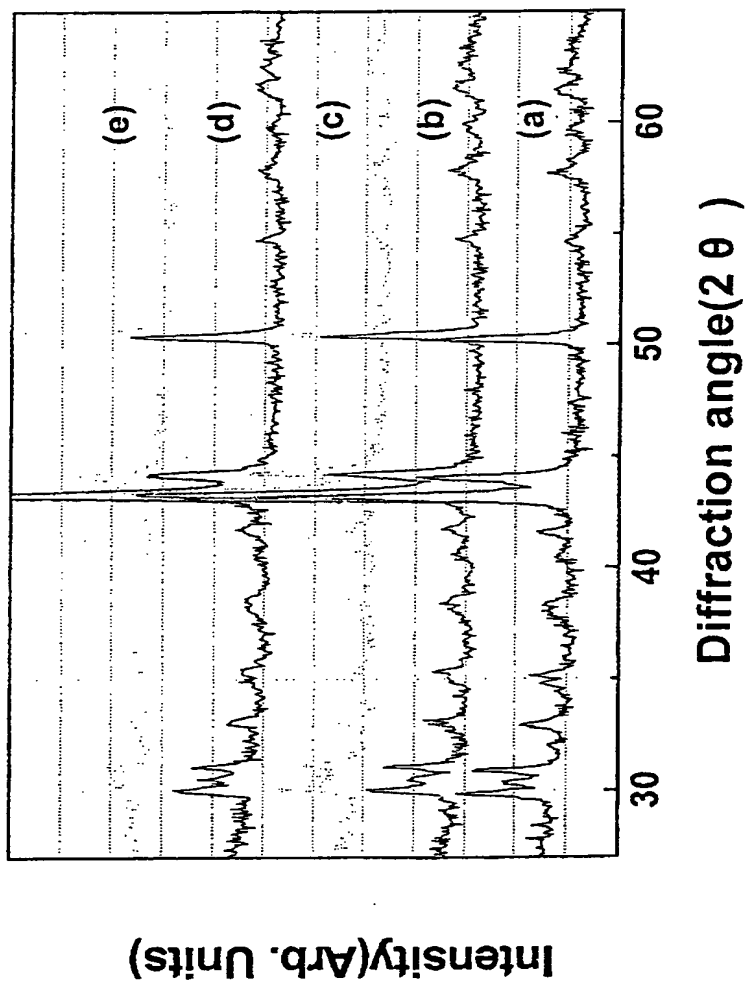
제2항에 있어서, 주석과 상기 금속 단일층에 리튬 이온의 전도도를 증가시키는 은(Ag)이 추가로 첨가된 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.



특 허 출 원 서						
출 원 인	성 명	삼성에스디아이(주)				
	출원인코드		전화번호		국 적	
	주 소					
발 명 자	성 명	박영신				
	주민등록번호	700303-1559937			국 적	대한민국
	주 소	경기도 수원시 팔달구 영통동 벽산아파트 225-501				
	성 명	오주열				
	주민등록번호	530810-1788016			국 적	대한민국
	주 소	서울시 강남구 일원동 샘터마을 현대아파트 110-906				
	성 명	이성만				
	주민등록번호	570527-1067332			국 적	대한민국
	주 소	강원도 춘천시 퇴계동 그린타운아파트 108-201				
	성 명	이현영				
	주민등록번호	700131-1222125			국 적	대한민국
	주 소	강원도 춘천시 석사동 청구아파트 104-806				
	성 명	백홍구				
	주민등록번호	521020-1058318			국 적	대한민국
	주 소	서울시 강남구 압구정동 현대아파트 95-202				
	성 명					
주민등록번호				국 적	대한민국	
주 소						
발명의 명칭		리튬 2차 전지용 음극 및 그 제조방법				
		Anode for lithium secondary battery and preparation method thereof				







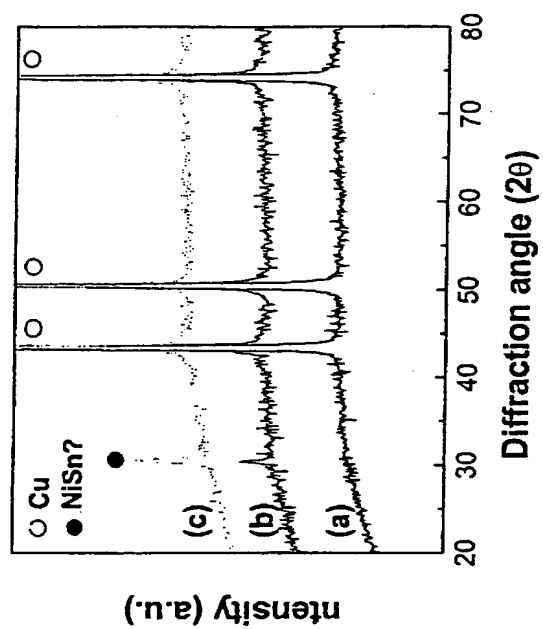
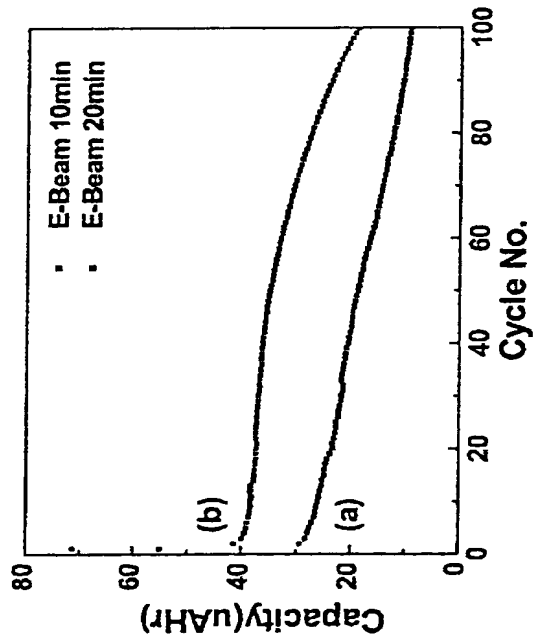
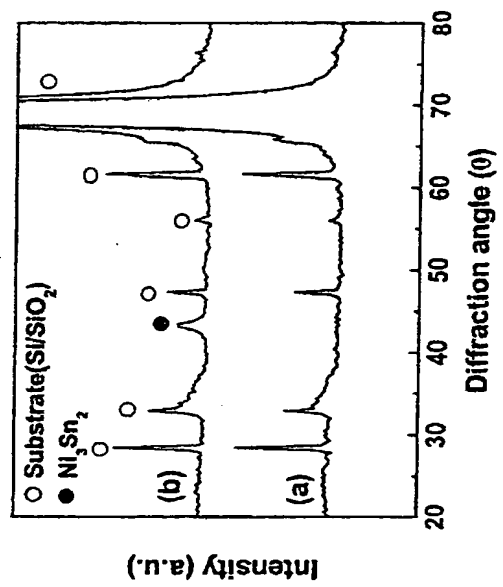
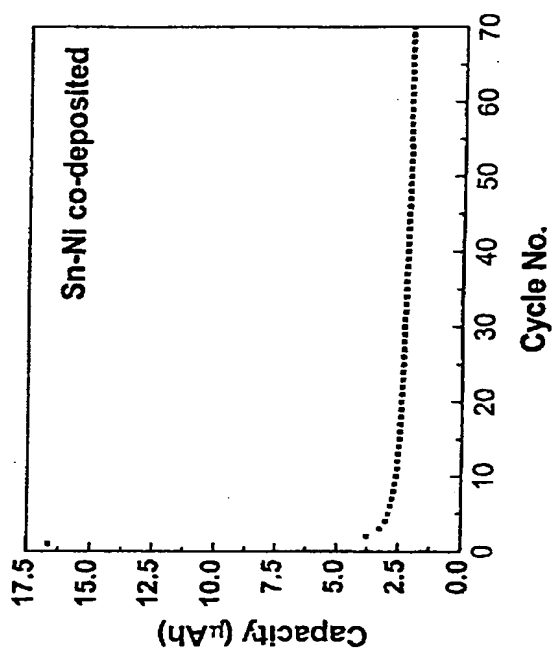
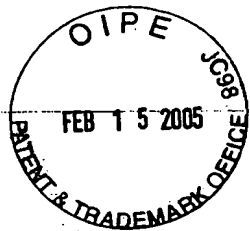
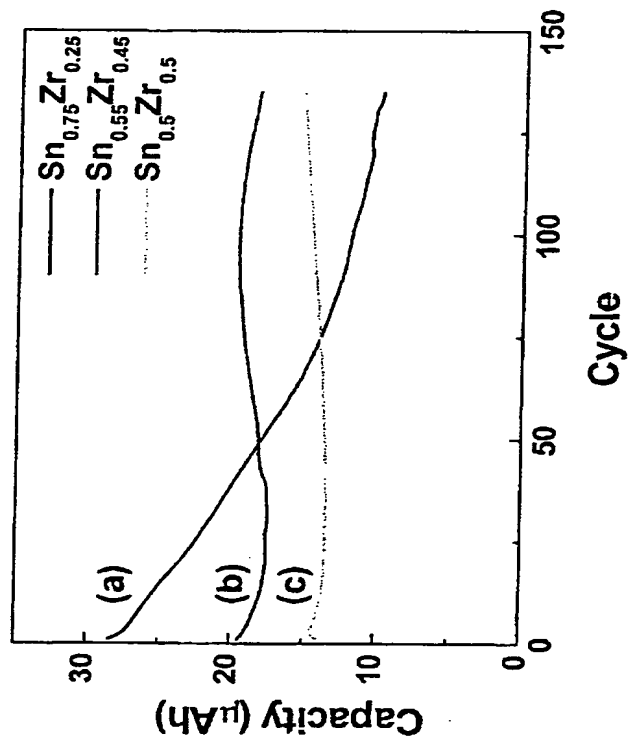


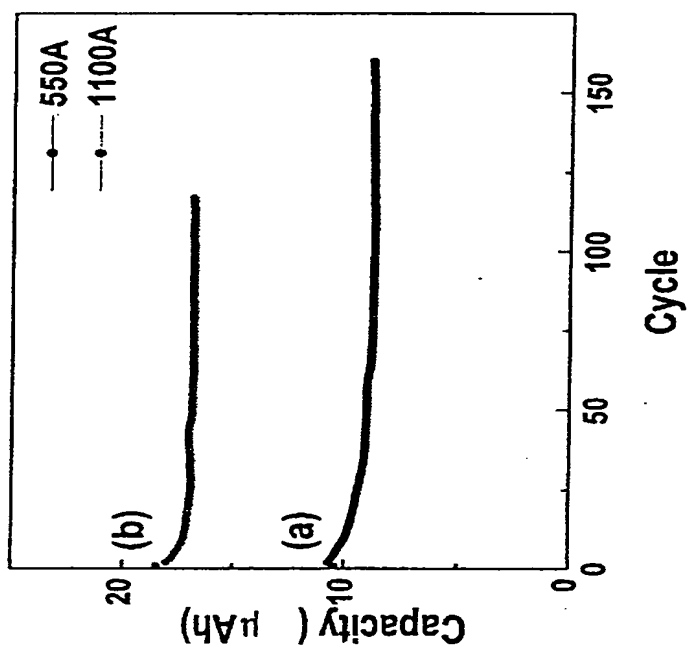
Fig. 7











**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.